Über

die Einwirkung von Palmityl- und Stearylchlorid auf Phenylhydrazin und einige Amine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Paul Ortmeyer

aus Greiffenberg (Uckermark).

ACAD. MAGDEAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1897.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0059

Eine äusserst wichtige Rolle in der Synthese organischer Körper spielen die Säurechloride, denn mit ihrer Hülfe kann man verhältnismässig leicht den Säurerest in andere Verbindungen einführen. Cahours[1] gebührt das Verdienst, zuerst im Jahre 1846 vermittels des noch heute dazu verwendeten Phosphorpentachlorides solche Chloride dargestellt zu haben, und zwar zunächst von den aromatischen Säuren.

$$RCOOH + PCl_5 = ROCl + POCl_3 + HCl.$$

Die ersten Fettsäurechloride stellte Gerhardt[2] im Jahre 1853 dar, und zwar benutzte er eine Methode, die heute nur noch wenig zu diesem Zwecke in Gebrauch sein dürfte, aber viel zur Gewinnung der Anhydride benutzt wird. Er liess nämlich Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren wirken:

$$2CH_3COOK + POCl_3 = PO_3K + KCl + 2CH_3COCl.$$

Eine weitere Darstellung direkt aus den Säuren und Chlorwasserstoff unter Entziehung von Wasser mittelst Phosphorpentoxyd besitzt wohl nur theoretisches Interesse, in der Praxis dürfte sie wenig Anwendung finden.

$$CH_3COOH + HCl = CH_3COCl + H_2O.$$

Zur Darstellung der niederen Fettsäurechloride benutzt

[1] Annal. 60, 225, 70, 39.

[2] Annal. 87, 63.

man gegenwärtig allgemein die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Säurehydrate[1].

$$3CH_3COOH + PCl_3 = 3CH_3COCl + H_3PO_3.$$

Bei Chlorirung der höheren Glieder der Fettsäurereihe findet dagegen das Phosphorpentachlorid mit Erfolg Anwendung, es wurde u. a. auch von Krafft[2] und Bürger zur Herstellung des Palmitin- und des Stearinsäurechlorides gebraucht.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Michaelis liess ich diese letztgenannten Säurechloride auf Phenylhydrazin und andere Amine einwirken und studierte das Verhalten dieser bisher nicht bekannten Körper näher.

Es lag der Gedanke nahe, dass auf Grund verschiedenen Krystallisations- oder Löslichkeitsvermögens der einen oder anderen dieser neuen Verbindungen sich eine Trennung der Palmitinsäure und Stearinsäure ermöglichen lassen werde. Die im folgenden Teil der Arbeit beschriebenen und zu diesem Zwecke dargestellten Körper zeigen jedoch eine so wenig ausgeprägte Krystallisationsfähigkeit und ein so gleiches Verhalten allen Lösungsmitteln gegenüber, dass ein Erfolg in dieser Richtung nicht erzielt wurde.

Auch die Einwirkungsprodukte der Chloride auf andere Basen, wie die des p-Phenetidins, des p-Chloranilins, der Naphtylamine, des Carbazols sowie einige Derivate derselben gleichen einander derartig, dass sie einen neuen Beweis liefern für die ausserordentlich grosse Ähnlichkeit der beiden Säuren.

---

[1] Béchamp, J. pr. 65, 495; 68, 489.
Thorpe, Journ. Soc. 37, 186.

[2] Ber. 17, 1378.

Experimenteller Teil.

Palmitinsäure- und Stearinsäurechloride.

Nach den Angaben von Krafft und Bürger wurde je ein Molekül der betreffenden Säure mit einem Molekül Phosphorpentachlorid verrieben, und die sofort eintretende Reaktion durch mehrfaches kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt.

Das nach Beendigung der Umsetzung erhaltene Produkt wurde nun bei einem Druck von 15 mm bis etwa 150° erhitzt, wobei das gebildete Phosphoroxychlorid überdestilliert und das reine Säurechlorid zurück bleibt.

Entsprechend den Angaben schmolz das Palmitylchlorid bei 12° und siedete bei 192,5° unter 15 mm Druck, sich gleichzeitig zersetzend. Das Stearylchlorid schmolz bei 23° und siedete bei 215° unter 15 mm Druck gleichfalls unter Zersetzung.

Beide Produkte waren von weisser Farbe und bildeten, mit Wasser zusammengebracht, unter lebhafter Salzsäureentwickelung das Hydroxyd zurück.

Palmitinsäurephenylhydrazid.

$C_6H_5HN—NHCOC_{15}H_{31}$.

In einem Erlenmeyer'schen Kolben wurden 21,56 g Phenylhydrazin mit einer genügenden Menge wasserfreien Äthers übergossen und dann langsam unter fortwährendem

Kühlen des Kolbeninhaltes 27,55 g Palmitylchlorid eingeträufelt. Von dem entstandenen rotbraun aussehenden Produkt wurde sodann der Äther durch Absaugen entfernt.

Zur Trennung des gebildeten Hydrazides von salzsauren Phenylhydrazin wurde die erhaltene Masse mit Wasser ausgekocht und der ungelöst gebliebene Rückstand wiederholt mit Äther am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Der beim Verdunsten des ätherischen Filtrate hinterbliebene Körper wurde nun in Alkohol gelöst und vermittelst frisch geglühter Tierkohle entfärbt.

Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Weingeist resultierte ein weisser Körper in Gestalt kleiner Schüppchen, die bei 96—97° schmolzen.

Der chemische Vorgang kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$2\,C_6H_5HNNH_2 + C_{15}H_{31}COCl$$
$$C_6H_5HNNHCOC_{15}H_{31} + C_6H_5HNNH_2HCl.$$

Fehling'sche Lösung wird selbst beim Kochen durch das Hydrazid nicht reduziert.

Alkalihydroxyd sowie Salzsäure bewirken Spaltung.

Verreibt man eine Probe des Körpers mit konzentrierter Schwefelsäure und giebt dazu einige Körnchen Kaliumbichromat, so löst sich letzteres mit violettblauer Farbe.

0,2105 g Substanz ergaben bei 24° und 769 mm Barometerstand 15,5 ccm Stickstoff.

0,1829 g Substanz lieferten 0,5145 g CO_2 und 0,1745 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
N =	8,09 %,	8,35 %,
C =	76,30 %,	76,61 %,
H =	10,98 %.	10,60 %.

Stearinsäurephenylhydrazid.

$$C_6H_5HN.NHCOC_{17}H_{35}.$$

Unter Abkühlen brachte ich zwei Moleküle frisch destilliertes Phenylhydrazin mit einem Molekül Stearinsäurechlorid in ätherischer Lösung zusammen.

Ebenso wie beim vorhergehenden Körper erfolgte eine ziemlich lebhafte Reaktion und neben dem gewünschten Körper bildete sich in reichlicher Menge salzsaures Phenylhydrazin. Zur Gewinnung des ersteren behandelte ich das Gemisch am Rückflusskühler unter leichtem Erwärmen mit Äther, in dem das salzsaure Salz unlöslich ist, und daher als Rückstand blieb.

Entfärbt und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert, wurde schliesslich ein dem vorigen ähnlicher Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 108 bis 109° lag.

Die Bildung des Körpers erfolgte analog dem vorhergehenden.

$$2\,C_6H_5HNNH_2 + C_{17}H_{35}COCl =$$
$$C_6H_5HNNHCOC_{17}H_{35} + C_6H_5HNNH_2\,HCl.$$

Die Verbindung gab dieselben Reaktionen wie das Palmitylphenylhydrazid und zeigte fast die gleichen Lösungsverhältnisse in Äther, Alkohol und Benzol.

Löslichkeitsbestimmungen
ausgeführt bei 18° C.

	Alkohol			Benzol			Äther		
	L.	S.	%	L.	S.	%	L.	S.	%
Palmitinsäurephenylhydrazid	9,08 g	0,57 g	0,63	9,54	0,03	0,32	9,20	0,23	2,49
Stearinsäurephenylhydrazid	16,98 „	0,1 „	0,59.	14,39	0,04	0,31.	13,52	0,32	2,44.

0,2370 g Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 768 mm und einer Temperatur von 12° C 15 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,48 %	7,59 %

Benzoylpalmitinsäurephenylhydrazid.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{15}H_{31}CO \end{matrix}\!\!>\!N-NHCOC_6H_5.$$

Zunächst wurde der Versuch gemacht, den Körper durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Hydrazid zu gewinnen, es gelang jedoch nicht, auf diesem Wege zu einem befriedigendem Resultat zu kommen.

Es wurde dabei in folgender Weise verfahren:

Ein Molekül Palmitylphenylhydrazid wurde in Benzol gelöst und dann gleichzeitig berechnete Mengen Benzoylchlorid und Kalihydratlösung zugetropft, letztere um die entstehende Salzsäure zu binden, während gleichzeitig das Gemisch am Rückflusskühler erwärmt wurde. Der Erfolg war, wie bereits bemerkt, ein negativer.

Nach dem von Fischer[1] angegebenen Verfahren wurde nun Benzoylphenylhydrazin dargestellt.

Man löst zwei Molekyle Phenylhydrazin in Äther und setzt nach und nach ein Molekül Benzoylchlorid zu. Unter ziemlich heftigen Reaktionserscheinungen bildet sich Benzoylphenylhydrazid und salzsaures Phenylhydrazin.

$$2C_6H_5HNNH_2 + C_6H_5COCl =$$
$$C_6H_5HNNHCOC_6H_5 + C_6H_5HNNH_2HCl.$$

Der Äther wird mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, der Rückstand mit etwas frischem Äther nachgewaschen und dann mit Wasser mehrmals gekocht, wobei sich das salzsaure Salz löst und auf diese Weise entfernt wird. Das zurückgebliebene Benzoylphenylhydrazin wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt; es bildet lange Nadeln von Schmp. 168°.

Auf ein Molekül des so gewonnenen Körpers liess ich ein Molekül Palmitinsäurechlorid einwirken und unterstützte die sofort beginnende Reaktion, die sich durch lebhafte Salzsäureentwicklung kennzeichnete, beim Nachlassen durch

[1] Annal. 170, 125.

Erhitzen im Ölbade, bis kein Salzsäuregas mehr entwich. Die Temperatur des Bades wurde dabei auf etwa 160° gesteigert.

Die erhaltene bräunliche Masse löste sich leicht in Alkohol; es krystallisierte nach dem Filtrieren und Erkalten ein etwas dunkelgefärbter Körper aus, der schliesslich durch mehrfaches Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel weiss erhalten wurde. Schmp. 78°.

Um nachzuweisen, dass der Benzoylrest in der Verbindung enthalten sei, wurden etwa 2 g Substanz im Rohr auf etwa 130° mit Salzsäure erhitzt, nach dem Erkalten das auf der Säure schwimmende Produkt abfiltriert und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es wurde so aus dem Destillat ein weisser Körper erhalten, der sich sublimieren liess, den Schmelzpunkt 120° besass, überhaupt alle charakteristischen Merkmale der Benzoësäure zeigte.

0,2231 g Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 768 mm und 13° 11,5 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,22 %.	6,15 %.

Benzoylstearinsäurephenylhydrazid.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{17}H_{35}CO \end{matrix}\!\!>\!N - NHCOC_6H_5.$$

Entsprechend dem vorigen Körper wurde, als Ausgangsmaterial wieder das Benzoylphenylhydrazid von Fischer benutzt.

Je ein Molekül des genannten Präparates mit einem Molekül Stearylchlorid im Ölbad bis auf ca. 170° C. erhitzt, solange sich noch Salzsäuregase zeigten, lieferte eine bräunliche, geschmolzene Masse.

Mit Alkohol aufgenommen, durch Tierkohle entfärbt, und sodann aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert, wurde ein weisser Körper in kleinen Kryställchen erhalten, der bei 84—85° schmolz. Es gelang auch hier auf dieselbe Weise, wie vorhin beschrieben, Benzoësäure abzuspalten

und nachzuweisen, während sich in der salzsauren Lösung Phenylhydrazin befand.

0,2197 g Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 771 mm und einer Temperatur von 12° 11,2 cbcm. Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,85 %.	6,13 %.

Dipalmitinsäurephenylhydrazid.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{15}H_{31}CO \end{matrix}\!\!>\!NNHCOC_{15}H_{31}.$$

Ein zweites Wasserstoffatom im Phenylhyhydrazin durch den Palmitinsäurerest zu ersetzen, gelang auf eine verhältnismässig glatte Weise.

In einem Kolben wurden ein Molekül des nach der beschriebenen Art und Weise dargestellten Palmitinsäurephenylhydrazids mit einem Molekül Säure zusammengebracht, und das Ganze zunächst schwach, dann stärker auf dem Ölbade erwärmt, bis das anfangs auftretende Salzsäuregas nicht mehr zu bemerken war, und auch durch eine weitere kleine Steigerung der Temperatur keine Entwickelung mehr stattfand.

Die Masse wurde nach dem Erkalten, zwecks Entfernung der Salzsäure mit Wasser gekocht und hierauf der Krystallisation unterworfen.

Die erhaltenen kleinen krystallinischen Schüppchen waren von weisslich gelber Farbe. Behandeln mit Tierkohle bewirkte keine weitere Entfärbung. Schmp. 92–93°.

0,2453 g Substanz lieferten bei einem Barometerstande von 754 mm und 13° 10,2 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,79 %.	4,87 %.

Distearinsäurephenylhydrazid.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{17}H_{35}CO \end{matrix}\!\!>\!NNHCOC_{17}H_{35}.$$

Die Verbindung wird ganz ähnlich wie die vorhergehende erhalten.

Entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5HNNHCOC_{17}H_{35} + C_{17}H_{35}COCl =$$
$$C_6H_5$$
$$C_{17}H_{35}CO>NNHCOC_{17}H_{35} + HCl$$

liess ich molekulare Gewichtsmengen des Hydrazides und des Säurechlorides auf einander einwirken, die Reaktion durch Erhitzen unterstützend.

Ich erhielt, nachdem der Körper in der obenbeschriebenen Weise gereinigt, und zur Krystallisation gebracht war, weisse Schuppen mit dem Schmelzpunkt 95—96°.

Beide Präparate, sowohl das Derivat der Palmitinsäure, als dasjenige, der Stearinsäure zeigten die gleichen Reaktionen, wenn auch in schwächerem Maasse wie die einfachen Hydrazide.

In Betreff der Löslichkeit wichen beide Substanzen wenig von einander ab.

0,2152 g Substanz gaben 8 cbcm Stickstoff bei einem Barometerstande von 742 mm und 11°.

Berechnet:	Gefunden:
C = 4,37 %.	4,32 %.

Palmityl-p-phenetidin.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOC_{15}H_{31}\end{matrix}.$$

27,4 g frisch destillierten p-Phenetidins wurden in wasserfreiem Äther gelöst, und die gleiche Menge Palmitylchlorid in ganz kleinen Mengen unter steter Kühlung hinzugefügt.

Die Reaktion verlief ziemlich heftig nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + C_{15}H_{31}COCl =$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_{15}H_{31}CO\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2HCl.\end{matrix}$$

Um die Palmitylverbindung von dem nebenbei gebildeten salzsauren Phenetidin zu trennen, wurde das

Gemenge mehrmals mit heissem Äther behandelt, wobei das letzt genannte Salz zurückblieb.

Nach mehrfacher Krystallisation aus Äther und aus Alkohol wurde ein Körper in schönen weissen, seideglänzenden Schuppen gewonnen, welche bei 119° schmolzen und unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, aber leicht in heissem Alkohol und Äther löslich waren.

0,1895 g Substanz lieferten bei dem Barometerstand 751 mm und 13° 6,5 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,73 %.	4,01 %.

Stearyl-p-phenetidin.

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\NHCOC_{17}H_{35}.\end{cases}$$

Durch Einwirkung von Stearinsäurechlorid auf p-Phenetidin in ätherischer Lösung, und zwar von einem Teil Säurechlorid auf zwei Teile Base, wurde ein Gemisch des gewünschten Körpers mit dem salzsauren Salz erhalten.

Das Produkt wurde ausgeäthert und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Äthers ein Rückstand erhalten, der, mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert, weisse seideglänzende Nadeln bildete. Schmp. 126°.

0,1630 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 747 mm und 14° 5,2 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,47 %.	3,68 %.

Nitropalmityl-p-phenetidin.

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\NO_2\\NHCOC_{15}H_{31}.\end{cases}$$

Palmityl-p-phenetidin wurde mit Äther geschüttelt, worin sich ein Teil auflöste, sodann wurde das Gefäss in Eis gestellt und nach und nach in kleinen Mengen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,41 zugegeben.

Unter ihrem Einfluss löste sich das Palmityl-p-phenetidin auf, und die Flüssigkeit nahm allmählich eine gelbe Färbung an, während sich gleichzeitig am Boden des Gefässes Wasser abschied. Nach etwa zweistündigem Stehen wurde die ätherische Lösung in ein grosses Becherglas mit Wasser gegeben, und die Mischung, um den Äther zu verdunsten, tüchtig mit einem Glasstabe durchgerührt. Allmählich schied sich auf der Oberfläche ein lebhaft gelb gefärbter Körper aus, der, auf ein Filter gebracht so lange mit Wasser gewaschen wurde, als die ablaufenden Waschwässer noch saure Reaktion zeigten; sodann wurde er aus Äther und zuletzt aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 89°.

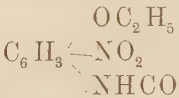
Die Nitrogruppe musste, wie aus den Untersuchungen von Authenrieth und Hinsberg[1] über Nitroprodukte des Phenacetins hervorgeht, in die Orthostellung zur NH_2-Gruppe getreten sein.

Bei einem der nachfolgenden Körper habe ich in der That auch experimentell die Orthostellung nachgewiesen.

0,2045 g Substanz gaben bei 749 mm Barometerstand und 12° 11,3 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,66.	6,46.

Nitrostearyl-p-phenetidin.



Entsprechend dem vorher dargestellten Nitropalmityl-p-phenetidin wurde auch dieser Körper gewonnen. Die Phenetidinverbindung der Stearinsäure wurde mit Äther geschüttelt und dann unter Abkühlen mit Salpetersäure versetzt.

Durch Vermischen mit Wasser und Verdunsten des

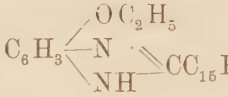
[1] Arch. d. Pharm. 229 p. 456—457.

Äthers wurde dann ein der Palmitylverbindung im Aussehen sehr ähnlicher Körper erhalten, der, mehrmals umkrystallisiert, bei 98° schmolz.

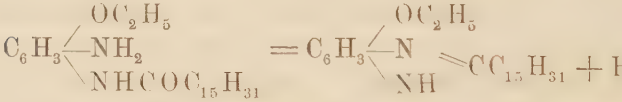
0,2307 g Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 759 mm und 13° 12,2 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,29 %.	6,24 %.

o-Amidopalmityl-p-Phenetidin.



Abweichend von dem durch Autenrieth und Hinsberg[1] eingeschlagenen Verfahren, versuchte ich das o-Nitropalmityl p-phenetidin in saurer Lösung zu reduzieren. Stand die Nitrogruppe in der Orthostellung, so musste die Bildung eines inneren Anhydrides vor sich gehen, was auch in der That erfolgte.



Versuche, die Reduktion mittels Zinnchlorür und Salzsäure zu bewirken, schlugen fehl und es wurde schliesslich in folgender Weise verfahren.

10 g o-Nitropalmityl-p-phenetidin wurden in Benzol gelöst und mit dieser Lösung ein Gemisch einer berechneten Menge Zinn und Salzsäure übergossen. Die Wasserstoffentwicklung wurde durch öfteres Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt.

Nach etwa 24stündiger Einwirkung erschien die Lösung farblos. Mittelst Scheidetrichter wurde die Salzsäure von dem Benzol getrennt, letzteres mit Wasser gewaschen, und sodann abgedunstet.

Der Rückstand, der weisslich graue Krusten bildete,

[1] Arch. d. Pharm. 229 pg. 456 — 457.

wurde mit Wasser mehrmals ausgekocht bis er keine Chlorreaktion mehr gab und dann aus Alkohol krystallisirt.

Kleine weisse derbe Krystalle. Schmp. 96/97.

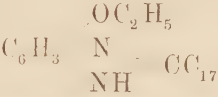
Die Analysen lieferten auf die Anhydroverbindung stimmende Zahlen.

0,1925 g Substanz gaben 0,1916 g H_2O und 0,5418 g CO_2.

0,1630 g Substanz bei 747 mm Barometerstand und 12° 10,6 cbcm Stickstoff.

Berechnet:		Gefunden:
C.	77,42 %,	76,76 %,
H.	10,75 %,	11,05 %,
N.	7,53 %,	7,58 %.
O.	4,3 %.	—

o-Amidostearyl-p-phenetidin.



Auch die Stearylverbindung des Phenetidins lieferte beim Reduzieren ihres Nitroproduktes eine Anhydrobase.

Die Darstellung schloss sich im ganzen der des vorigen Körpers an.

Das in Benzol gelöste o-Nitrostearyl-p-phenetidin wurde der reduzierenden Wirkung eines berechneten Gemisches von Zinn und Salzsäure ausgesetzt.

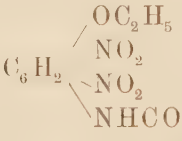
Nach Vollendung der Reaktion wurden beide Flüssigkeiten voneinander getrennt, die Benzollösung mit Wasser gewaschen, dann zur Trockene gebracht, der Rückstand, mehrmals ausgekocht und zuletzt mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Weisse harte Kryställchen die bei 115° schmolzen.

0,0984 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,0943 g H_2O und 0,2828 g CO_2.

0,1539 g Substanz lieferten bei 753 mm Barometerstand und 14° 9,2 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
H = 11,00 %,	10,64 %,
C = 78,00 %,	78,38 %,
N = 7,00 %,	6,97 %.
O = 4,00 %.	—

Dinitropalmityl-p-phenetidin.



Um diesen Körper zu erhalten liess ich zunächst rauchende Salpetersäure auf eine Lösung des Mononitroproduktes in Eisessig einwirken, was jedoch ebensowenig zum Ziele führte, wie die direkte Behandlung mit rauchender Säure.

Nunmehr wurde eine Lösung des o-Nitropalmityl-p-phenetidins in Äther vermittelst einer Kältemischung stark gekühlt, und äusserst vorsichtig (tropfenweise) ein Gemisch von Salpetersäure und rauchender Salpetersäure eingetragen.

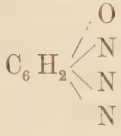
Die Operation wurde jedesmal nur in kleinen Quantitäten vorgenommen.

Nach mehrstündiger Einwirkung bei steter Abkühlung wurde das Gemisch in eine grosse Quantität Wasser gegeben, worauf sich nach dem Verdunsten des Äthers ein gelbrot bis rotbraun gefärbter Körper abschied. Dieser, abfiltriert, ausgewaschen und dann durch mehrfache Krystallisation gereinigt, bildete schöne gelbrote Nadeln und schmolz bei 77° unter Zersetzung.

0,1313 g Substanz lieferten bei einem Barometerstande von 747 mm und 16° C. 9,8 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,03 %.	8,55 %.

Dinitrostearyl-p-phenetidin.



Durch Einwirkung eines Gemisches von konzentrierter Salpetersäure mit der rauchenden Säure liess sich auch beim o-Nitrostearyl-p-phenetidin eine weitere Nitrogruppe einführen.

Die angewandte Darstellungsweise war die gleiche, wie diejenige bei dem Palmitylderivat.

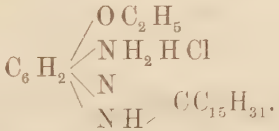
Der Körper wurde in kleinen Kryställchen von gelbroter Farbe gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 80 — 81° lag.

Das Schmelzen erfolgte unter Zersetzung.

0,1290 g Substanz lieferten bei 10° und einem Barometerstande von 775 mm 9,1 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,51 %.	8,61 %.

Diamido-palmityl-phenetidin.



Nachdem es gelungen war, in das Palmityl-p-phenetidin eine zweite Nitrogruppe einzuführen, lag es nahe, auch hier den Versuch zu machen, dieselbe zur Amidogruppe zu reduzieren.

Zu diesem Zweck wurde das Dinitro-palmityl-p-phenetidin, in Benzol gelöst, der Wirkung eines Gemisches von Zinn und Salzsäure unterworfen und gleichzeitig die Temperatur auf etwa 40 — 50° C. gehalten.

Nach längerer Einwirkung verschwand die anfangs dunkelrotgelbe Farbe und es konnte eine Trennung der Benzollösung von der Salzsäure vorgenommen werden. Nachdem dann das überschüssige Benzol abdestilliert war,

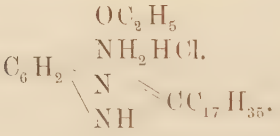
blieben krustenartige Rückstände von grauweisser Farbe zurück, die durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt wurden. Kleine weisslich aussehende Krystalle von derber Beschaffenheit. Smp. 96—97°.

0,1095 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2738 CO_2 und 0,0952 H_2O.

0,1205 g Substanz lieferten bei 768 mm Barometerstand und 14° 10,4 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,08 %,	68,19 %,
H = 9,93 %,	9,66 %,
N = 9,93 %.	10,26 %.

Diamidostearyl-p-phenetidin.



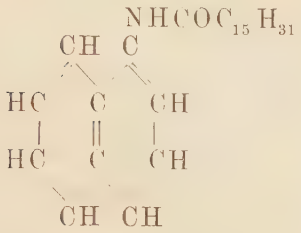
Auch dieser dem vorhin beschriebenen Körper entsprechende wurde durch Reduktion des Dinitrostearyl-p-phenetidins erhalten. Aus der gewaschenen Benzollösung durch Eindampfen gewonnen, bildete er nach der Reinigung durch Krystallisation kleine Kryställchen. Schmp. 103—104°.

0,1359 g Substanz ergaben verbrannt 0,3455 g CO_2 und 0,1263 H_2O.

0,1142 g lieferten bei 738 mm Barometerstand und 12° 9,6 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,17 %,	69,33 %,
H = 10,20 %,	10,32 %,
N = 9,31 %.	9,68 %.

Palmityl-α-Naphtylamin.



Zu einem Molekül in Äther gelösten Palmitylchlorid wurden nach und nach zwei Moleküle α-Naphtylamin gefügt, gleichfalls in ätherischer Lösung. Die Umsetzung geht glatt nach folgender Formel vor sich:

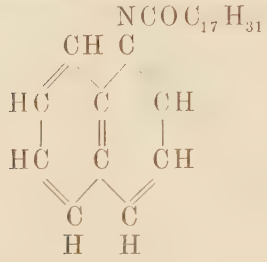
$$2C_{10}H_7NH_2 + COClC_{15}H_{31} =$$
$$C_{10}H_7NHCOC_{15}H_{31} + C_{10}H_7NH_2HCl.$$

Das so entstandene Palmityl-α-Naphtylamin wurde von dem salzsauren Salz mittels Äther getrennt, in welchem letzteres unlöslich ist. Mehrmals aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert, stellte der erhaltene Körper ein Gemenge von kleinen schüppchenförmigen Kryställchen dar, die im Vakuum getrocknet wurden. Trotzdem nahmen sie schnell blaurote Farbe an, die sich allmählich immer mehr verdunkelte, ausserdem besass der Körper einen unangenehmen Geruch, ähnlich dem seiner Mutterverbindung. Schmp.110—111.

0,2360 g Substanz lieferten bei 766 mm Barometerstand und 13° 7,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,67 %.	3,93 %.

Stearyl-α-Naphtylamin.



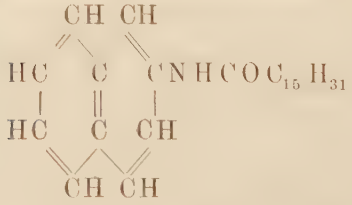
Die Verbindung wurde durch Einwirkung von einem Molekül Stearylchlorid auf zwei Moleküle α-Naphtylamin erhalten.

Die Trennung von dem gleichzeitig gebildeten salzsauren Salze erfolgte mit Äther. Weisser, schnell sich färbender Körper, der unangenehm riecht. Schmp. 116.

0,2144g Substanz lieferten bei 771 mm Barometerstand und 12° 6,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,42 %.	3,59 %.

Palmityl-β-Naphtylamin.



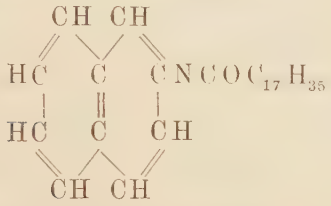
β-Naphtylamin löste ich in Äther und fügte die entsprechende Menge von Palmitylchlorid hinzu; es schied sich sogleich ein weisser Niederschlag aus, den ich sodann mit Äther am Rückflusskühler behandelte.

Die ätherische Lösung, von dem Rückstand abfiltriert, hinterliess beim Verdunsten einen weissen beständigen, geruchlosen Körper in kleinen Schuppen, der, aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert, den Schmp. 91—92 besass.

0,2358 g Substanz lieferten bei dem Barometerstande 763 mm nnd 8° 6,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,67 %.	3,89 %.

Stearyl-β-Naphtylamin.

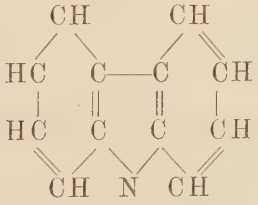


Lässt man auf das β-Naphtylamin ganz in der oben angegebenen Weise anstatt des Chlorides der Palmitinsäure, dasjenige der Stearinsäure einwirken, so erhält man obigen Körper, welcher schüppchenartige Krystalle von weisser Farbe bildet, die geruchlos und beständig sind. Schmp. 96 — 97°.

0,3200 g Substanz lieferten 8,6 cbcm Stickstoff bei 13° und 771 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,42 %.	3,22 %.

Palmitylcarbazol.



$C O H_{31} C_{15}$.

Nach Graebe's[1] Angaben stellte ich zunächst Carbazolkalium durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Carbazol dar; die Masse nahm zuerst eine gelbliche

[1] Annal. 202, p. 19.

Färbung an, während sie später bei etwa 220—230° wieder weiss wurde.

In wasserfreiem Äther löste ich nun ein Molekül Palmitylchlorid, und liess darauf ein Molekül frisch dargestelltes Carbazolkalium wirken. Nach beendeter Reaktion wurde die ätherische Lösung von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltiert und verdunstet; es hinterblieb dabei ein weisser Rückstand, der nach mehrfachem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 142—143 besass.

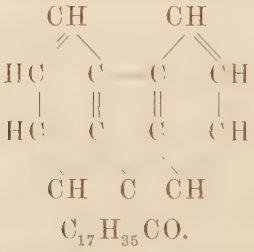
Die Umsetzung geht in einfacher Form vor sich.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!NK + C_{15}H_{31}COCl = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!NCOC_{15}H_{31} + KCl.$$

0,2635 g Substanz lieferten bei 14° und 751 mm Barometerstand 8,1 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,45 %.	3,57 %.

Stearylcarbazol.



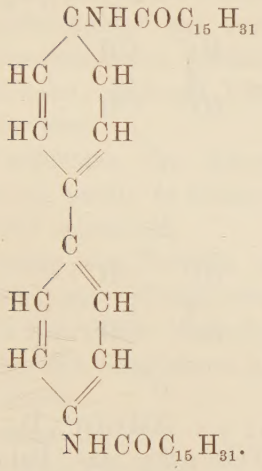
$$C_{17}H_{35}CO.$$

Die Verbindung wurde ganz entsprechend der vorhergehenden durch Einwirkung von Carbazolkalium auf in wasserfreiem Äther gelöstes Stearylchlorid erhalten. Die Umsetzung verlief nach dem bei dem vorigen Körper angegebenen Schema glatt. Die erhaltene Verbindung hatte weissgraues Aussehen und schmolz bei 149—150°.

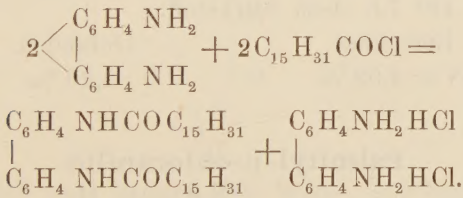
0,2140 g Substanz gaben bei 757 mm Barometerstand und 12° 6,2 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,23 %.	3,42 %.

Palmitylbenzidin.



Lässt man gleiche Teile Benzidin und Palmitylchlorid auf einander einwirken, so treten in ein Molekül Benzidin zwei Säurereste ein, während die freiwerdende Salzsäure mit einem anderen Molekül salzsaures Benzidin bildet.



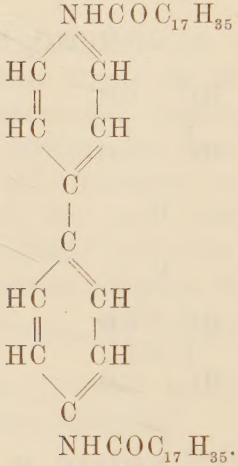
Die gebildete Palmitylverbindung lässt sich leicht durch Äther von dem salzsauren Benzidin trennen und wird mehrfach aus Äther und Alkohol umkrystallisiert.

Kleine, weisse Blättchen, die bei 76—77° schmelzen.

0,2495 g Substanz lieferten bei 746 mm Barometerstand und 13° 9,3 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,24 %.	4,32.

Stearylbenzidin.



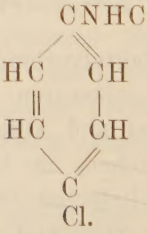
In gleicher Weise wie das Palmitylchlorid wirkt auch das Chlorid der Stearinsäure auf Benzidin ein.

Der nach der Trennung vom salzsauren Salz umkrystallisierte Körper zeigt ein gleiches Aussehen, wie das Palmitylbenzidin. Schmp. 82—83°.

0,2085 g Substanz lieferten bei 749 mm Barometerstand und 12° 7,6 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,02 %.	4,26 %.

Palmityl-p-chloranilid.



Bringt man zwei Moleküle Parachloranilin mit einem Molekül Palmitylchlorid in ätherischer Lösung zusammen, so erfolgt sofort lebhafte Reaction.

Es scheidet sich dabei neben dem oben genannten Körper reichlich salzsaures Parachloranilin aus. Das Gemisch, am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit Äther gekocht, hinterliess einen Rückstand, der aus dem salzsauren Salz bestand, während Palmityl-p-chloranilin in Lösung gegangen war.

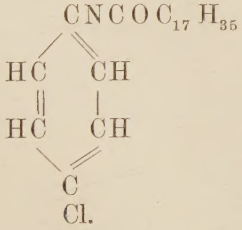
Nach dem Verdunsten des Äthers aus demselben Mittel umkrystallisiert, stellte es kleine weisse Schüppchen vor, die bei 98—99° schmolzen.

Durch Einwirkung von Natrium auf dieses Produkt die Benzidinverbindung unter Eliminierung des Chlors zu erhalten, gelang trotz mehrfacher Versuche nicht, es bildeten sich dunkelbraune harzige Substanzen aus denen Krystalle nicht zu erhalten waren.

0,2553 g Substanz lieferten bei 769 mm Barometerstand und 10° 8,2 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,83 %.	3,89 %.

Stearylparachloranilid.



Verfährt man in derselben Weise, wie beim vorigen Versuch angegeben, und nimmt statt des Palmitylchlorides das Stearylchlorid, so erhält man das in der Überschrift bezeichnete Produkt.

Wie alle bisher dargestellten Verbindungen der beiden Säuren, so ähneln auch diese beiden einander in grossem Maasse Weisse Schüppchen. Schmp. 104—105°.

0,1977 g Substanz gaben bei 18° und 773 mm Barometerstand 6,2 cbcm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,56 %.	3,68 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis auch an dieser Stelle für die Anregung und seine freundliche Unterstützung bei der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.